

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/42637 A1 C23C 16/50 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. August 1999 (26.08.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP99/01098

(22) Internationales Anmeldedatum: 19. Februar 1999 (19.02.99)

(30) Prioritätsdaten:

198 07 086.1

20. Februar 1998 (20.02.98)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FRAUN-HOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V. [DE/DE]; Leonrodstrasse 54, D-80363 München (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KLAGES, Claus-Peter [DE/DE]; Lutzowstrasse 1, D-38102 Braunschweig (DE). HÖING, Thomas [DE/DE]; Göttingerstrasse 22, D-38106 Braunschweig (DE). THYEN, Rudolf [DE/DE]; Neue Strasse 2A, D-38100 Braunschweig (DE).

(74) Anwalt: EINSEL, Martin; Jasperallee 1a, D-38102 Braunschweig (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

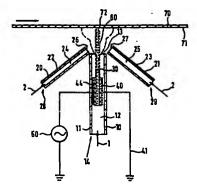
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR COATING A SUBSTRATE, AND COATED SUBSTRATE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM BESCHICHTEN EINES SUBSTRATES, SOWIE BESCHICHTETES SUBSTRAT

(57) Abstract

The invention relates to a method for coating surfaces of a substrate (70) in a plasma-activated process at atmospheric pressure. According to said method a first gas phase (1) is placed into a plasma state by means of an electric field and the plasma-activated first gas phase forms a plasma jet (30). Into said plasma jet a second gas phase (2) is introduced which contains one or more coating precursors. The physical-chemical reactions between the plasma-activated first gas phase and the added second gas phase form particle species suitable for depositing a coating. Said particle species suitable for depositing a coating are transported onto the substrate (70) to be coated by the plasma jet and form a coating on said substrate. The invention also relates to a device for carrying out the method, comprising a hollow body (10) for supplying a first gas phase, electrodes (40), a generator (50) suitable for generating an electric field and one or more means for supplying a second gas phase. A coating system produced by means of the method and/or device, comprises silicon and/or carbon and/or hydrogen and/or oxygen and/or nitrogen and/or phosphorus and/or boron and/or tin and/or aluminium and/or titanium and/or zinc and/or selenium. In a substrate coated with said coating system the thickness of the deposited coating system is between 0.001 and 10 μ m.



(57) Zusammenfassung

DE

DK

RE

Deutschland

Dänemark

Estland

Bei einem Verfahren zum Beschichten von Oberflächen eines Substrates (70) in einem plasma-aktivierten Prozeß bei Atmosphärendruck wird eine erste Gasphase (1) mittels eines elektrischen Feldes in den Plasmazustand versetzt, und die plasma-aktivierte erste Gasphase bildet einen Plasmastrahl (30). In diesen Plasmastrahl wird eine zweite Gasphase (2) eingebracht, welche einen oder mehrere Beschichtungsvorläufer enthält. Durch die physikalisch-chemischen Reaktionen zwischen der plasma-aktivierten ersten Gasphase und der zugemischten zweiten Gasphase werden zur Schichtabscheidung geeignete Teilchen-Spezies gebildet. Die zur Schichtabscheidung geeigneten Teilchen-Spezies werden mit dem gebildeten Plasmastrahl auf das zu beschichtende Substrat (70) transportiert, um auf diesem eine Schicht zu bilden. Bei einer Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens sind ein Hohlkörper (10) zum Zuleiten einer ersten Gasphase, Elektroden (40), ein zum Erzeugen eines elektrischen Feldes geeigneter Generator (50) und ein oder mehrere Mittel zum Zuleiten einer zweiten Gasphase vorgesehen. Bei einem Schichtsystem, das mittels des Verfahrens und/oder der Vorrichtung hergestellt ist, weist dieses Silicium und/oder Kohlenstoff und/oder Wasserstoff und/oder Sauerstoff und/oder Stickstoff und/oder Phosphor und/oder Bor und/oder Zinn und/oder Aluminium und/oder Titan und/oder Zink und/oder Selen auf. Bei einem mit dem Schichtsystem beschichteten Substrat liegt die Schichtdicke des abgeschiedenen Schichtsystems bei 0,001 bis 10 μm.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

	•						
AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenica	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Słowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	МC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD .	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana ·	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
	Burkina Faso	GR	Griechenland	-	Republik Mazedonien	TR	Türkei
BF BG		HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
	Bulgarien Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BJ		IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BR	Diamina	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
BY	Belarus	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CA	Kanada	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF ·	Zentralafrikanische Republik	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	zw	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	Kr	Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	770		PT	Portugal		
CN	China	KR	Republik Korea	RO	Rumänien		•
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RU	Russische Pöderation	-	
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	W.D	Magazin i Othiginal		

Sudan

SE

Schweden

Singapur

Liechtenstein

Sri Lanka

WO 99/42637 PCT/EP99/01098

VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM BESCHICHTEN EINES SUBSTRATES, SOWIE BESCHICHTETES SUBSTRAT

5

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Beschichten von Oberflächen eines Substrates in einem plasma-aktivierten Prozeß bei Atmosphärendruck, eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens sowie ein nach dem Verfahren insbesondere in der Vorrichtung hergestelltes Schichtsystem sowie ein damit beschichtetes Substrat.

Eine plasma-aktivierte Abscheidung von Schichten ist bekannt. Sie ermöglicht bei niedrigen Temperaturen die Beschichtung mit Materialien, die sich ohne Plasma, d.h. rein thermisch, nur bei hoher Temperatur insbesondere in einem CVD-Verfahren (Chemical Vapor Deposition-Verfahren) oder überhaupt nicht abscheiden lassen. Beispiel für eine Abscheidung im CVD-Verfahren ist Siliciumoxid, Beispiel für eine ohne Plasma nicht mögliche Abscheidung ist ein Plasmapolymer (R.A.Haefer, Oberflächen- und Dünnschichttechnologie, Springer-Verlag, 1987). Überwiegend wird dabei ein Gleichstrom-(DC), Hochfrequenz- (HF) oder ein Mikrowellenplasma (MW) verwendet. Diese Plasmen sind als sogenannte katte Plasmen nur bei niedrigen Drücken zu betreiben.

25 ·

30

Bekannt sind auch Verfahren, bei denen ein sog. thermisches Plasma verwendet und unter Atmosphärendruck beschichtet wird. Diese Verfahren werden als Plasmaspritz-Verfahren bezeichnet. Dabei wird das Gas in einer Bogenentladung hoher Leistung auf eine hohe Temperatur gebracht, um Metall- oder Keramikteilchen, die in die Entladung gebracht werden, aufzuschmelzen und die Schmelztropfen im heißen Gasstrom auf Geschwindigkeiten von über 100 m/sec zu beschleunigen. Unter einer hohen Leistung werden hierbei 5 bis 100 kW und unter einer hohen Temperatur 4000 bis einige 10.000 K verstanden. Die heißen

Schmelztropfen erstarren beim Aufprall auf der zu beschichtenden Fläche und bilden dort die gewünschte Schicht.

Es ist weiterhin eine plasma-aktivierte Abscheidung von Schichten in den sogenannten Barriere- oder Coronaentladungen bei Atmosphärendruck bekannt, 5 DE 195 05 449 C2. Es ist ebenfalls bekannt, in einer Entladung zwischen zwei durch zumindest eine dielektrische Barriere getrennte Elektroden beim Anlegen einer Wechselspannung hinreichender Amplitude aus Acetylen oder anderen eingebrachten Gasen Schichten auf den Elektroden abzuscheiden (Salge, Proceedings der EMRS 1995, Strasbourg, France). Mittels eines solchen Ver-10 fahrens können auch Bahnen aus Kunststoffen oder Metalle, welche durch die Entladung geführt werden, beschichtet werden. Die zu beschichtenden Substrate (Bahnen oder Bauteile) liegen während des Beschichtungsprozesses zumeist auf Masse und sind somit Teil der Gegenelektrode. Die Hochspannungselektrode ist in einem Abstand von insbesondere 1 bis 2 mm über dem zu beschichtenden 15 Substrat angeordnet. Während des Beschichtungsprozesses ergibt sich eine Elektrodenoberflächen. Die Beschichtung beider Beschichtung Gegenelektrode oder der zu beschichtenden Substratoberfläche ist gewollt, wohingegen die Beschichtung der Hochspannungselektrode störend wirkt. Durch Hochspannungselektrode wird Beschichtung der parasitäre 20 die Beschichtungsprozeß in der Gestalt beeinflußt, daß ein mit der Prozeßzeit sich änderndes Beschichtungsergebnis erzielt wird. Im Extremfall kann dies zu einem Zusetzen des Entladungsspaltes führen. Darüber hinaus ergeben sich durch von der Hochspannungselektrode abgeplatzte Schichtteile auch Störungen auf dem zu beschichtenden Substrat. 25

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Beschichten von Oberflächen eines Substrates in einem kalten plasma-aktivierten Prozeß mit Temperaturen unter T = 1000 K und bei Atmosphärendruck sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zu schaffen, mittels dessen bzw. derer eine Störung des Abscheidungsprozesses durch parasitäre Deposition, also unerwünschte Abscheidung von Material auf Elektroden o.ä. vermieden wird. Die Schicht soll dabei aus einem oder mehreren gasförmigen Beschichtungsvor-

10 -

15

20

⁻ 25

läufern und/oder einem Aerosol und/oder einem pulverförmigen Feststoff auf dem Substrat abgeschieden werden. Das Substrat soll dadurch fehlerfrei ohne Störungsstellen oder -flächen beschichtet werden.

Die Aufgabe wird mit einem Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 dadurch gelöst; daß eine erste Gasphase mittels eines elektrischen Feldes in den Plasmazustand versetzt wird. Die plasma-aktivierte erste Gasphase bildet einen Plasmastrahl. In den Plasmastrahl wird eine zweite Gasphase eingebracht, welche einen oder mehrere Beschichtungsvorläufer (Prekursoren) enthält. Durch physikalisch- chemische Reaktionen zwischen der plasma-aktivierten ersten Gasphase und der zugemischten zweiten Gasphase werden zur Schichtabscheidung geeignete Teilchen-Spezies gebildet. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die zweite Gasphase der aktivierten ersten Gasphase an einer Position zugemischt, die stromabwärts zum Entstehungsort des Plasmas liegt. Die zur Schichtabscheidung geeigneten Teilchen-Spezies werden mit dem Plasmastrahl auf das zu beschichtende Substrat transportiert und bilden auf diesem eine Schicht. Mittels einer Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein Hohlkörper zum Zuleiten einer ersten Gasphase, Elektroden, ein zum Erzeugen eines elektrischen Feldes geeigneter Generator und ein oder mehrere Mittel zum Zuleiten einer zweiten Gasphase vorgesehen sind. Bei einem Schichtsystem wird sie dadurch gelöst, daß das auf dem Substrat abgeschiedene Schichtsystem Silicium und/oder Kohlenstoff und/oder Wasserstoff und/oder Sauerstoff und/oder Stickstoff und/oder Phosphor und/oder Bor und/oder Selen und/der Zinn und/oder Aluminium und/oder Titan und/oder Zink aufweist. Die Aufgabe wird bei einem Substrat, welches mit dem Schichtsystem beschichtet ist, dadurch gelöst, daß die Schichtdicke des abgeschiedenen Schichtsystemes bei 0,001 bis 10 µm liegt. Weiterbildungen der Erfindung sind in den jeweiligen abhängigen Ansprüchen definiert.

Dadurch wird ein Verfahren zum Beschichten von Oberflächen eines Substrates in einem plasma-aktivierten Prozeß bei Atmosphärendruck geschaffen, welches plasma-aktivierte Prozesse auch bei Atmosphärendruck betreiben kann, wobei vorteilhafterweise Investitionskosten für Rezipienten und Pumpen sowie Be-

triebskosten im Vergleich zum Stand der Technik gespart werden, da vor einer Batch-Beschichtung kein Zeitraum des Abpumpens mehr erforderlich ist. Vorteilhaft wird die Hochspannungselektrode während des Beschichtungsprozesses nicht mehr mitbeschichtet, weswegen auch bei längerer Betriebszeit keine Beeinträchtigung des Beschichtungsprozesses bzw. kein Zusetzen des Spaltes zwischen den Elektroden bzw. kein Abplatzen der aufgebrachten Schicht auftritt.

5

10

15

20

25

30

Vorzugsweise kann mit Strömungsgeschwindigkeiten im Bereich von 0,01 bis 10 m/s gearbeitet werden. Vorteilhaft können mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens erheblich dünnere Schichtdicken erzeugt werden als mit dem Plasmaspritz-Verfahren. Dort beträgt die Schichtdicke 100 µm bis zu einigen Millimetern, da die zur Herstellung verwendeten Pulverteilchen eine Größe von 5 bis 10 µm aufweisen. Erfindungsgemäß werden Schichtdicken zwischen 1 nm und 10 µm erzeugt, was mit dem Plasmaspritz-Verfahren systembedingt nicht möglich ist.

Vorteilhaft kann erfindungsgemäß auch mit gasförmigen Prekursoren, d.h. chemischen Ausgangsverbindungen, und/oder Aerosolen und/oder festen pulverförmigen Partikeln beschichtet werden, wobei gasförmige Prekursoren und/oder Aerosole bevorzugt sind. Hierdurch ergeben sich größere Variationsmöglichkeiten für das erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren.

Vorzugsweise wird eine erste Gasphase während des Durchströmens des Hohlkörpers in den Plasmazustand verwandelt. Am Ende des Hohlkörpers tritt dabei ein Plasmastrahl aktiviert aus. Besonders bevorzugt wird die erste Gasphase in dem Hohlkörper durch darin vorgesehene Elektroden in das Plasma verwandelt. Eine der Elektroden kann dabei vorzugsweise die elektrisch leitfähige Wandung des Hohlkörpers selbst darstellen. Der die Elektroden speisende Generator gibt dabei vorzugsweise eine Wechselspannung mit einer vorbestimmten geeigneten Amplitude ab. Es kann aber auch Gleichspannung zum Erzeugen eines Gleichfeldes vorgehalten werden. Der Verlauf der Wechselspannung ist vorzugsweise sinusförmig oder kann auch komplizierter gestaltet sein. Beispielsweise kann

30

auch eine gepulste Gleichspannung oder eine gepulste Sinusspannung vorgesehen werden.

Vorzugsweise wird in einem Frequenzbereich von 0,01 Hz bis 100 MHz, insbesondere von 50 Hz bis 100 kHz gearbeitet.

Die Ausbildung einer ungewollten heißen Entladung oder Bogenentladung zwischen den Elektroden, wie sie beim Stand der Technik bekannt ist und zur Zerstörung der Elektroden bzw. des zu beschichtenden Substrates oder der abgeschiedenen Schicht führt, wird vorteilhaft dadurch vermieden, daß die Gasströmung zusammen mit der zeitlich variablen Spannung an den Elektroden vorgesehen ist. Dabei können auch ein Dielektrikum oder mehrere Dielektrika zwischen den Elektroden und dem Plasma zusätzlich vorgesehen werden.

- Vorzugsweise ist die Geschwindigkeit des Plasmastrahls nach dem Mischen der ersten und zweiten Gasphase größer als eine kritische Geschwindigkeit. Besonders bevorzugt liegt die Geschwindigkeit des Plasmastrahls nach dem Mischen über etwa 5 cm/s.
- Vorzugsweise werden als erste Gasphase Gase oder Gasgemische zugeführt, welche keine Depositionen von Schichten mit Dicken von mehr als 10 nm ermöglichen oder aber solche, welche gar keine Schichtdeposition auf den Elektroden oder den Hohlkörperwänden verursachen können. Daher eignen sich besonders Edelgase wie Argon oder aber Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Distickstoffmonoxid, Tetrafluormethan, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Schwefelhexafluorid oder geeignete Gemische dieser Gase.

Besonders bevorzugt sind ein oder mehrere seitlich des Hohlkörpers angeordnete mischungsfördernde Mittel vorgesehen, durch welche die zweite Gasphase in das am Ende des Hohlkörpers als Strahl austretende Plasma der ersten Gasphase einströmt. Die zweite Gasphase enthält vorzugsweise einen oder mehrere für die Abscheidung geeigneten gasförmigen Prekursor oder gasförmige Prekursoren und/oder bei Verwendung eines Aerosols feine Tröpfchen einer flüssigen

10

15

20

25

30

Phase und/oder das Pulver einer festen Phase. Die zweite Gasphase wird durch den austretenden Plasmastrahl der ersten Gasphase aktiviert, um die gewünschten chemischen Substanzen dadurch zur Abscheidung einer Schicht anzuregen. Der Aktivierungsprozeß kann dabei ein Energieübertrag aus dem Plasmastrahl, eine Oxidation oder ein anderer physikalisch-chemischer Prozeß sein.

Diese physikalisch-chemische Reaktion findet hinter den zur Zufuhr der ersten und zweiten Gasphase verwendeten mischungsfördernden Mittel, insbesondere in der Ausformung als Düsen, im freien Raum statt. Dadurch wird erreicht, daß sich die zur Deposition geeigneten, durch die physikalisch-chemische Reaktion gebildeten Produkte nicht mehr auf den Elektroden oder in den mischungsfördernden Mitteln niederschlagen können, sondern wunschgemäß auf dem zu beschichtenden Material. Um dies störungsfrei erreichen zu können, wird die Geschwindigkeit des Plasmastrahls nach dem Zusammentreffen der ersten und zweiten Gasphase größer gewählt als eine kritische Geschwindigkeit, welche bei Atmosphärendruck und einem Abstand zwischen der Mischstelle und dem Ende des mischungsfördernden Mittels von einem bevorzugten Wert von 1 cm bei etwa 5 cm/s liegt. Bei Wahl eines anderen Abstandes zwischen Mischstelle und diesem Ende können sich dabei andere kritische Geschwindigkeiten ergeben.

Zum Abscheiden von oxidischen Schichten wird der Abscheideprozeß vorzugsweise bei normaler Luftumgebung betrieben. Zum Abscheiden nicht-oxidischer Schichten, beispielsweise von Plasmapolymeren, wird die Umgebung inert gegenüber der sich ausbildenden Schicht gehalten. Vorzugsweise wird mit einer Mantelströmung aus Stickstoff oder aber in einer mit Stickstoff gespülten geschlossenen Atmosphäre, insbesondere in einem geschlossenen Container, gearbeitet.

Besonders bevorzugt enthält die zweite Gasphase Kohlenwasserstoff und/oder eine siliciumorganische Verbindung und/oder metallorganische Verbindung und/oder bor-, phosphor- oder selenorganische Verbindungen. Vorzugsweise ist

10

eine zinn- und/oder titan- und/oder aluminium- und/oder zinkorganische Verbindung als metallorganische Verbindung vorgesehen.

Vorzugsweise wird auf dem Substrat ein Schichtsystem bestehend aus Siliciumoxid oder einer Kohlenwasserstoffverbindung oder einer Verbindung aus Silicium, Kohlenstoff und Wasserstoff oder einer Verbindung aus Silicium, Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff oder einer Verbindung aus Silicium, Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff abgeschieden. Alternativ oder zusätzlich kann eine beliebig gestaltete Verbindung aus Metallen, wie Zinn, Titan, Aluminium, Zink und/oder aus Selen, Bor, Phosphor abgeschieden sein. Die Schichtdicke liegt dabei vorzugsweise bei 0,001 bis 10 µm. Eine solche Schicht wird als haftvermittelnde Schicht oder als Korrosionsschutzschicht oder zur Modifizierung der Oberflächenenergie des Substrates verwendet. Die Schicht kann auch eine mechanische, elektrische oder optische Funktion aufweisen.

25

30

Zur näheren Erläuterung der Erfindung werden im folgenden Ausführungsbeispiele anhand der Zeichnungen beschrieben. Diese zeigen in:

- Figur 1 eine Prinzipskizze der erfindungsgemäßen Vorrichtung zum Beschichten mit einem Plasmastrahl und
- Figur 2 eine Prinzipskizze einer zweiten Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zum Beschichten mit einem Plasmastrahl.

Figur 1 beschreibt eine Prinzipskizze einer ersten Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zum Beschichten eines Substrates 70. Die Vorrichtung weist hierzu einen Hohlkörper 10 auf. Der Hohlkörper kann einen beliebig geformten Querschnitt aufweisen. Vorzugsweise ist er im Querschnitt rund, quadratisch oder rechteckig.

Die Wandung 11 des Hohlkörper 10 begrenzt einen Innenraum 12. In diesem Innenraum des Hohlkörper sind zwei Elektroden 40 angeordnet. Vorzugsweise liegt eine Elektrode auf Massepotential. Sie werden über Leitungen 41 mit einem Generator 50 verbunden. Dieser speist die Elektroden mit einer Wechselspannung geeigneter Amplitude. Der Spannungsverlauf kann sinusförmig oder auch komplizierter gebildet sein.

Neben dem Hohlkörper 10 sind in einem Winkel zu diesem angeordnet auf zwei Seiten mischungsfördemde Mittel 20, 21 vorgesehen. Diese sind vorzugsweise zylinder- oder rohrförmig. Sie weisen jeweils eine Wandung 22, 23 auf, welche einen jeweiligen Innenraum 24, 25 begrenzt.

Das Substrat 70 ist in einem vorbestimmten Abstand zum Hohlkörper 10, im wesentlichen senkrecht zu diesem angeordnet. Vorzugsweise wird es mit einer konstanten Geschwindigkeit an diesem vorbeibewegt.

Für den Beschichtungsvorgang wird eine erste Gasphase 1 in den Innenraum 12 des Hohlkörper 10 von dessen hinterem Ende 14 eingeleitet. Die erste Gasphase 1 durchströmt den Hohlkörper mit einer vorgegebenen Geschwindigkeit. Durch

20

25

die an den Elektroden 40 anliegende Wechselspannung wird eine Aktivierung der ersten Gasphase hervorgerufen, wodurch sich der gewünschte Plasmastrahl 30 ausbildet. Dieser strömt in Richtung zum vorderen Ende 13 des Hohlkörpers 10. Dort tritt er aus dem Hohlkörper 10 aus. Die in dem Hohlkörper angeordnete Elektrode 40 ist von einem Dielektrikum 44 umgeben.

Durch die beiden mischungsfördemden Mittel 20, 21 wird von deren hinteren Enden 28, 29 eine zweite Gasphase 2 eingeleitet. Die Mittel 20, 21 sind vorzugsweise Düsen. Die zweite Gasphase 2 durchströmt mit einer vorgegebenen 10 Geschwindigkeit die beiden Mittel 20, 21 und tritt an deren jeweiligem vorderen Ende 26, 27 aus. Die zweiten Gasphasen 2 treffen dabei in den Plasmastrahl 30 im Bereich einer Mischstelle 60. Hier tritt eine physikalisch-chemische Reaktion auf, welche zur Beschichtung der Oberfläche 71 des Substrates 70 führt. Auf dem Substrat 70 bildet sich auf dessen Oberfläche die gewünschte Schicht 72 aus.

In Figur 2 ist eine zweite Ausführungsform einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zum Beschichten eines Substrates 70 mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt. In diesem Fall wird die Beschichtungsvorrichtung an dem zu beschichtenden ruhenden Substrat vorbeibewegt, in Richtung des Pfeiles. Beispielsweise dient diese Vorrichtung gemäß Figur 2 zum Abscheiden von Siliciumoxid. Anstelle des Hohlkörpers 10 mit gleichmäßigem Durchmesser, wie er in Figur 1 dargestellt ist, wird gemäß der zweiten Ausführungsform nach Figur 2 ein im wesentlichen zylindrisches Rohr 15 mit einem verjüngten vorderen Ende 16 vorgesehen. Das vordere Ende 16 bildet eine vordere Öffnung 17. Das zylindrische Rohr 15 bildet die eine erforderliche Gegenelektrode und liegt auf Massepotential. Es ist daher über die Leitung 41 mit dem das elektrische Feld erzeugenden Generator 50 verbunden.

Die Hochspannungselektrode wird durch ein stiftförmiges Element 42 gebildet, 30welches im wesentlichen zentral in dem zylindrischen Rohr 15 vorgesehen und über die Leitung 41 mit dem Hochspannungsausgang des Generators 50 verbunden ist. Die Hochspannungselektrode selbst ist von dem Dielektrikum 44 umgeben, welches dünn, insbesondere 1 bis 2 mm dick ist. Hochspannungselektrode und Dielektrikum werden von dem gebildeten Plasma umgeben. Der Abstand zwischen dem Dielektrium der Hochspannungselektrode und der Innenwandung 19 des zylindrischen Rohres 15 liegt im Millimeterbereich.

5

10

15

20

25

30

Die beiden seitlich mit einem Abstand von der zentralen vorderen Öffnung 17 des zylindrischen Rohres 15 angeordneten mischungsfördernden Mittel 20, 21 weisen einen besonders kleinen Durchmesser auf. Durch sie wird wiederum die zweite Gasphase in den sich innerhalb des zylindrischen Rohres 15 ausbildenden Plasmastrahl eingeblasen.

Beispielsweise kann das zylindrische Rohr 15 aus Edelstahl bestehen und einen Durchmesser von 1,2 cm aufweisen. Das vordere Ende verjüngt sich dabei beispielsweise auf einen Durchmesser der vorderen Öffnung 17 von 0,8 cm. Die Elektrode 42 kann beispielsweise ein Stift mit einer Länge von 2 cm und einem Durchmesser von 4 mm sein. Die Dicke des Dielektrikums beträgt 1 mm. An dem zylindrischen Rohr 15 kann zum Betrieb der Entladung eine Sinuswechselspannung von 12 kV (Spitzen-Spannung) und einer Frequenz von 20 kHz angelegt werden. Die erste Gasphase 1 kann beispielsweise Luft mit einem Volumenstrom von 12 Litern pro Minute sein. Dieser strömt durch das zylindrische Rohr 15 dabei dann mit einer Gasgeschwindigkeit von etwa 400 cm/s im Bereich der vorderen Öffnung 17 des Rohres. Die beiden mischungsfördernden Mittel 20, 21 sind beispielsweise in einem Abstand von 1 cm von der vorderen Öffnung 17 des zylindrischen Rohres 15 angeordnet. Sie weisen belspielsweise einen Durchmesser von 1 mm auf und werden von einer zweiten Gasphase in Form eines etwa mit 1 Volumenprozent HMDSO (Hexamethyldisiloxan) beladenen Stickstoffstromes von beispielsweise 0,8 l/min (insgesamt) durchströmt. Die Gasgeschwindigkeit beträgt dabei etwa 850 cm/s. Das Substrat 70 weist beispielsweise einen Abstand von 2 cm von der vorderen Öffnung 17 des zylindrischen Rohres 15 auf. Es besteht vorzugsweise aus Metall, insbesondere aus Aluminium. Die von dem Plasmastrahl erfaßte Fläche beträgt dabei dann etwa 2 cm². Auf einer Fläche dieser Größe kann sich bei alternativ gewähltem statioWO 99/42637 PCT/EP99/01098

11

nären Éetrieb bei einer Kontaktzeit von etwa 1 s eine Siliciumdioxid-Schicht von etwa 0,4 μm Dicke abscheiden.

Bezugszeichenliste

	1	erste Gasphase
	2	zweite Gasphase
5		,
	10	Hohlkörper
	11	Wandung
	12	innenraum
	13	vorderes Ende
0	14	hinteres Ende
	15	zylindrisches Rohr
	16	verjüngtes Ende
	17	vordere Öffnung
	19	Innenwandung
5		
	20	mischungsförderndes Mittel
	21	mischungsförderndes Mittel
	22	Wandung
	23	Wandung
20	24	Innenraum
	25	Innenraum
	26	vorderes Ende
	27	vorderes Ende
	28	hinteres Ende
25	29	hinteres Ende
		·
	30	Plasmastrahl
		•
	40	Elektroden
30	41	Leitungen
	42	Elektrode/Stift
	44	Dielektrikum

	50	Generator
	60	Mischstelle
5	70	Substrat
	71	Oberfläche
	72	Schicht

Patentansprüche

- Verfahren zum Beschichten von Oberflächen eines Substrates in einem plasma-aktivierten Prozeß bei Atmosphärendruck, dadurch gekennzeichnet, daß eine erste Gasphase (1) mittels eines elektrischen Feldes in den Plas-
- mazustand versetzt wird,

 daß die plasma-aktivierte erste Gasphase (1) einen Plasmastrahl (30) bildet,

 daß stromabwärts zum Entstehungsort des Plasmastrahls in den Plasma
 strahl (30) eine zweite Gasphase (2) eingebracht wird, welche einen oder
- mehrere Beschichtungsvorläufer enthält,

 daß durch physikalisch- chemische Reaktionen zwischen der plasma-aktivierten ersten Gasphase (1) und der zugemischten zweiten Gasphase (2) zur Schichtabscheidung geeignete Teilchen-Spezies gebildet werden, und daß die zur Schichtabscheidung geeigneten Teilchen-Spezies mit dem Plasmastrahl (30) auf das zu beschichtende Substrat (70) transportiert werden und auf diesem eine Schicht (72) bilden.

20

25

- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die erste Gasphase (1) einen Hohlkörper (10, 15) durchströmt, welcher Elektroden (40, 41, 19) zum Erzeugen des elektrischen Feldes aufweist, und daß der Plasmastrahl (30) beim Ausströmen aus dem Elektrodenbereich gebildet wird.
- Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
- daß ein elektrisches Wechselfeld zum Erzeugen des Plasmazustandes vorgesehen wird, wobei das Wechselfeld durch mit Wechselspannung beaufschlagte Elektroden (40, 42, 19) erzeugt wird.

20

25

30

- Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das elektrische Wechselfeld durch sinusförmigen Spannungsverlauf oder gepulsten Gleichspannungsverlauf oder gepulsten Sinusspannungsverlauf erzeugt wird.
- Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß das Plasma durch Gase oder Gasgemische erzeugt wird, die keine
 Abscheidung von Schichten mit Dicken von mehr als 10 nm oder die gar
 keine Schichtabscheidung auf den Elektroden und/oder Hohlkörperwänden
 (11, 19) verursachen.
- Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß das Plasma aus einem der Stoffe Edelgas, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Distickstoffmonoxid, Tetrafluormethan, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid,
 Schwefelhexafluorid allein oder einem Gemisch aus zumindest zwei der Gase erzeugt wird.

Verfahren nach Anspruch 6,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß zum Abscheiden oxidischer Schichten der Prozeß in normaler Luftumgebung betrieben wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß zum Abscheiden nicht-oxidischer Schichten der Prozeß in gegenüber der sich ausbildenden Schicht inerter Umgebung betrieben wird, insbesondere mit einer Mantelströmung aus Stickstoff oder in einer mit Stickstoff gespülten geschlossenen Umgebung. 9. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

daß für den Plasmastrahl eine Strömungsgeschwindigkeit von 0,01 bis 100 m/s, insbesondere von 0,2 bis 10 m/s, vorgesehen ist.

5

10

15

10. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

daß die Strömungsgeschwindigkeit der zweiten Gasphase größer eingestellt wird als die Strömungsgeschwindigkeit der plasma-aktivierten ersten Gasphase.

Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß der Beschichtungsvorläufer gasförmig, ein Aerosol und/oder ein pulverförmiger Feststoff ist.

12. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

daß eine zweite Gasphase zugeführt wird, die Kohlenwasserstoff und/oder eine siliciumorganische Verbindung und/oder eine metallorganische Verbindung und/oder eine bor-, phosphor- oder selenorganische Verbindung enthält.

13. Verfahren nach Anspruch 12,

25 dadurch gekennzeichnet,

daß die zweite Gasphase eine zinn- und/oder titan- und/oder aluminiumund/oder zinkorganische Verbindung enthält. 14. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 13.

dadurch gekennzeichnet,

daß ein Hohlkörper (10, 15) zum Zuleiten einer ersten Gasphase (1), Elektroden (40, 42, 19), ein zum Erzeugen eines elektrischen Feldes geeigneter Generator (50) und ein oder mehrere Mittel (20, 21) zum Zuleiten einer zweiten Gasphase (2) vorgesehen sind, wobei die Plasmabildung zwischen zwei Elektroden (40; 42, 19) erfolgt, die unterschiedliches elektrisches Potential aufweisen.

10

5

15. Vorrichtung nach Anspruch 14,

dadurch gekennzeichnet,

daß die ein oder mehreren Elektroden (19, 40, 42) innerhalb oder außerhalb des Hohlkörpers (10, 15) angeordnet und/oder Teil des Hohlkörpers sind.

15

16. Vorrichtung nach Anspruch 15,

dadurch gekennzeichnet,

daß eine der Elektroden eine elektrisch leitfähige Wandung (19) des Hohlkörpers ist.

20

25

30

17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 16,

dadurch gekennzeichnet,

daß der Hohlkörper (15) rohrförmig und sich an dem vorderen Ende (16) verjüngend gebildet ist und einen eckigen, runden, elliptischen oder ungleichmäßig geformten Querschnitt aufweist.

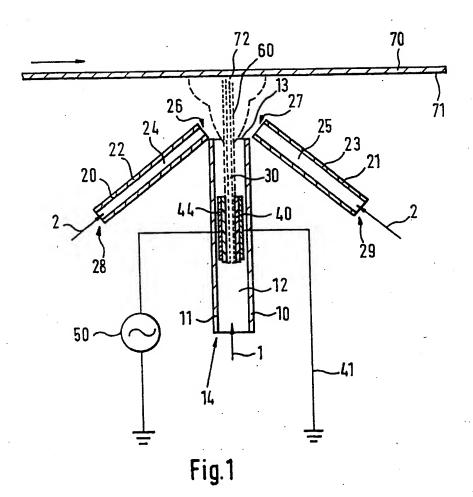
18. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 17,

dadurch gekennzeichnet,

daß zumindest eine der Elektroden ein Dielektrikum (44) als Isolierung gegenüber dem Plasma aufweist.

- 19. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 18, dadurch gekennzeichnet,
- daß eine oder mehrere mischungsfördemde Mittel (20, 21) als Mittel zum Zuleiten der zweiten Gasphase vorgesehen sind, die insbesondere seitlich des Hohlkörpers (10, 15) angeordnet sind.
 - 20. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 14 bis 19, dadurch gekennzeichnet,
- daß Mittel vorgesehen sind zum Anordnen eines zu beschichtenden
 Substrates in einem vorbestimmbaren Abstand vom Hohlkörperaustritt des Plasmastrahles, von insbesondere 0,1 bis 100 cm.
- 21. Vorrichtung nach Anspruch 20,
 dadurch gekennzeichnet,
 daß der Abstand 0,5 bis 10 cm beträgt.
 - 22. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 1 bis 13 dadurch gekennzeichnet,
- daß das auf einem Substrat abgeschiedene Schichtsystem Silicium und/oder 20 Kohlenstoff und/oder Wasserstoff und/oder Sauerstoff und/oder Stickstoff und/oder Phosphor und/oder Bor und/oder Selen und/oder Zinn und/oder Aluminium und/oder Titan und/oder Zink aufweist.
- 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13 oder Ansprüch 22,
 25 dadurch gekennzeichnet,
 daß die Schichtdicke des abgeschiedenen Schichtsystems bei 0,001 bis 10 µm liegt.
 - 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, 22 oder 23,
- daß eine Frequenz von 0,01 Hz bis 100 MHz, vorzugsweise von 50 Hz bis 100 kHz, angelegt wird.

- 25. Verwendung einer nach einem der vorstehenden Ansprüche erhaltenen Schicht als haftvermittelnde Schicht oder als Korrosionsschutzschicht oder zur Modifikation der Oberflächenenergie.
- 5 26. Verwendung einer nach einem der vorstehenden Ansprüche erhaltenen Schicht als mechanische oder elektrische oder optische Funktionsschicht.



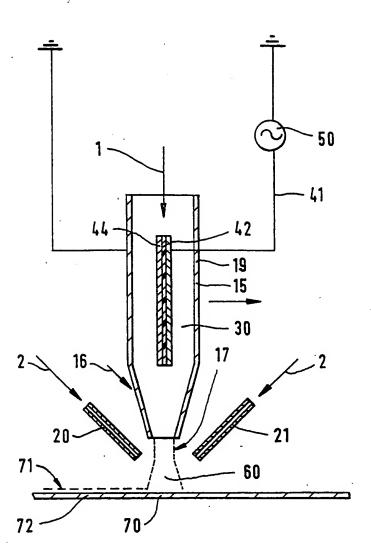


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

in ational Application No PCT/EP 99/01098

		PCT/EP	99/01098
CLASSIFIC C 6	CATION OF SUBJECT MATTER C23C16/50		D
cording to I	nternational Patent Classification (IPC) or to both national classificat	ion and IPC	
FIELDS S	EARCHED umentation searched (classification system followed by classification	n symbols)	
PC 6	C23C		
	on searched other than minimum documentation to the extent that su		
lectronic da	ta base consulted during the international search (name of data bas	e and, where practical, search terms	used)
DOCUME	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rel	evant passages	Relevant to claim No.
x	EP 0 727 508 A (FRAUNHOFER GES FO 21 August 1996	•	1-6,11, 12, 14-16, 19,20, 22,24
	see claims 1,6-11,14-16,19,20,24		1 2 5 6
X	EP 0 762 518 A (TEXAS INSTRUMENT 12 March 1997 see claims 1-8; figure 6	S INC)	1,2,5,6, 8,11, 14-17, 19,20, 22,26
		-/	
		·	
X Fu	inther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members as	re listed in annex.
"A" document of the control of the c	categories of cited documents: ment defining the general state of the art which is not sidered to be of particular relevance are document but published on or after the international g date ment which may throw doubts on priority claim(s) or ch is cited to establish the publication date of another tion or other special reason (as specified) ment referring to an oral disclosure, use, exhibition or er means ment published prior to the international filing date but or than the priority date claimed	"Y" document of particular relevant cannot be considered to Invo document is combined with oments, such combination being in the art. "&" document member of the sam	ce; the claimed invention or cannot be considered to in the document is taken alone oce; the claimed invention over an inventive step when the ne or more other such docung obvious to a person skilled be patent family
Date of t	the actual completion of the international search	Date of mailing of the interna	uonai search report
Name a	2 June 1999 Indicate the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Patterson, A	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

tn atlantal Application No
PCT/EP 99/01098

(Continu	etion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Re	levant to claim No.
X	US 5 474 642 A (ZORINA EUGENE ET AL) 12 December 1995		1,2,6,7, 11,14, 19,20
	see column 6, line 29 - line 58; claims 1,6; figure 6		
X	WO 93 09261 A (OPA OVERSEAS PUBLISHERS ASS) 13 May 1993		1,2,5,6, 9,11,12, 14,15,
A .	see page 4, line 7 - page 6, line 22; figure 1		17,20,26 7,8
		A .	
	*		•
	-		
			·

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

In tional Application No PCT/EP 99/01098

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0727508	A	21-08-1996	DE	19505268 A	22-08-1996
EP 0762518	A	12-03-1997	JP	9142991 A	03-06-1997
US 5474642	Α	12-12-1995	RU DE EP JP AT WO GB	2030811 C 69213004 D 0586441 A 7508855 T 141740 T 9221220 A 2256939 A,B	10-03-1995 26-09-1996 16-03-1994 28-09-1995 15-09-1996 26-11-1992 23-12-1992
WO 9309261	A	13-05-1993	RU RU RU DE DE EP JP US	2038410 C 2037746 C 2036242 C 69216637 D 69216637 T 0610392 A 7500635 T 5562841 A	27-06-1995 19-06-1995 27-05-1995 20-02-1997 24-04-1997 17-08-1994 19-01-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. .tionales Aktenzeichen
PCT/EP 99/01098

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 C23C16/50 Nach der Internationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 C23C Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Ansoruch Nr. EP 0 727 508 A (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 1-6, 11,X 12. 21. August 1996 14-16, 19,20, 22,24 siehe Ansprüche 1,6-11,14-16,19,20,24; Abbildung 1 1,2,5,6, EP 0 762 518 A (TEXAS INSTRUMENTS INC) X 8,11, 12. März 1997 14-17, 19,20, 22,26 siehe Ansprüche 1-8; Abbildung 6 Siehe Anhang Patentfamilie Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Veröffentlichung, die geeignat ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden "voll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann richt als auf erfinderischer Täligkeit beruhend betrachtet werden, werm die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Katogorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist ausgerunty

Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,
eine Berutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
Priveröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach
dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *& * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts . Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 10/06/1999 2. Juni 1999 Bevollmächtigter Bedienstater Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijsvijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, . Fax: (+31-70) 340-3016 Patterson, A

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Im ationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/01098

		CT/EP 99/01098	
C.(Fortsetzi	ing) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	en Teile Betr, Anspruch Nr.	
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommend		
X	US 5 474 642 A (ZORINA EUGENE ET AL) 12. Dezember 1995	1,2,6,7 11,14, 19,20	,
	siehe Spalte 6, Zeile 29 - Zeile 58; Ansprüche 1,6; Abbildung 6		
X	WO 93 09261 A (OPA OVERSEAS PUBLISHERS ASS) 13. Mai 1993	1,2,5,6 9,11,12 14,15, 17,20,2	2,
A	siehe Seite 4, Zeile 7 - Seite 6, Zeile 22; Abbildung 1	7,8	20
	·		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

In. ationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/01098

	echerchenberich rtes Patentdoku		Datum der Veröffentlichung		itglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP	0727508	Α	21-08-1996	DE	19505268 A	22-08-1996
EP	0762518	Α	12-03-1997	JP	9142991 A	03-06-1997
US	5474642	A	12-12-1995	RU DE EP JP AT WO GB	2030811 C 69213004 D 0586441 A 7508855 T 141740 T 9221220 A 2256939 A,B	10-03-1995 26-09-1996 16-03-1994 28-09-1995 15-09-1996 26-11-1992 23-12-1992
WO	9309261	A	13-05-1993	RU RU DE DE EP JP US	2038410 C 2037746 C 2036242 C 69216637 D 69216637 T 0610392 A 7500635 T 5562841 A	27-06-1995 19-06-1995 27-05-1995 20-02-1997 24-04-1997 17-08-1994 19-01-1995 08-10-1996

THIS PAGE BLANK (USPTO)